ÜBER DIE

EINWIRKUNGSPRODUKTE

VON

SCHWEFELDIOXYD AUF AMMONIAK.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 4. JULI 1899

VON

HANS SCHUMANN

CAND. CHEM.

AUS ZWICKAU I. SA.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

WÜRZBURG.

BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1899.

MEINER

LIEBEN MUTTER

UND DEM

ANDENKEN MEINES VATERS

IN

AUFRICHTIGER DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer:

Herrn Professor Dr. L. Medicus

auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit im technologischen Institut der Universität Würzburg entstanden ist, für die mir bei der Ausführung allezeit durch Rat und That gewährte Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Die Arbeit wurde mit Unterbrechungen in der Zeit von Sommersemester 1895 bis Wintersemester 1898/99 angefertigt.

Zuerst hat *Döbereiner* einer Verbindung Erwähnung gethan[1]), welche bei der Einwirkung von trocknem Schwefeldioxyd auf trocknes Ammoniak entsteht. Er bezeichnet diese Verbindung als wasserfreies, schwefligsaures Ammoniak, bemerkt indessen weiter nichts von ihr, als dass sie eine hellbraune, „starre Materie" sei, welche sich durch die kleinste Menge Wasser in farbloses, schwefligsaures Ammoniak verwandelt.

Späterhin veröffentlichte Heinrich *Rose* eine Reihe von Arbeiten[2]) über die Einwirkungsprodukte von trocknem Schwefeldioxyd auf trocknes Ammoniak und zwar unter dem gemeinsamen Titel: „Über das wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak".

In der ersten Arbeit, welche Heinrich *Rose* über das soeben angeführte Thema publizierte, behauptete er, dass die oben erwähnten Gase sich nach zwei verschiedenen Volumenverhältnissen mit einander zu einem festen Körper verbinden, wenn beide, von

---

[1]) Schweiggers Jahrbuch der Chemie und Physik Bd. 47. S. 120. — J. Berzelius Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften, 7. Jahrg. S. 151.

[2]) Poggendorffs Annalen d. Physik und Chemie Bd. 33 S. 235 Bd. 42 S. 415, Bd. 61 S. 397.

anhaftender Feuchtigkeit möglichst vollkommen befreit, auf einander einwirken. Immer erhielt er eine schmierige Masse von rötlich gelber Farbe. Verwendete er aber Ammoniak im Überschuss und kühlte er während der Einwirkung der beiden Gase auf einander das Darstellungsgefäss ab, so setzten sich an den Wandungen desselben rote, sternförmige Kristalle an.

Rose will konstatiert haben, dass sich in diesem Falle zwei Volumina Ammoniak mit einem Volumen Schwefeldioxyd verbunden hatten. Er fand jedoch öfters, dass nach vollendeter Reaktion noch gasförmiges Ammoniak vorhanden war, dass also bei der Kondensation weniger als zwei Volumina Ammoniak verbraucht worden waren. Liess *Rose* dagegen überschüssiges trocknes Schwefeldioxyd auf trocknes Ammoniak einwirken, so verbanden sich gleich grosse Volumina beider Gase miteinander.

Die von genanntem Autor in dieser Arbeit konstatierte Thatsache, dass trocknes Schwefeldioxyd und trocknes Ammoniak nach zwei verschiedenen Volumenverhältnissen sich miteinander verbinden können, hat denselben merkwürdigerweise nicht veranlasst, beide Verbindungen getrennt von einander zu untersuchen; und es lässt sich jetzt nicht mehr bestimmt feststellen, mit welcher der beiden Verbindungen er weitere Versuche angestellt hat.

Rose giebt im ferneren Verlauf seiner Arbeit eine beträchtliche Menge qualitativer Reaktionen an, die sich mit der wässrigen Lösung der von ihm als „wasserfreies, schweflichtsaures Ammoniak“ ge-

kennzeichneten Verbindung anstellen lassen. Auf Grund derselben nahm *Rose* an, dass die „schweflichte“ Säure in dem „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniak“ eine isomere Modifikation der gewöhnlichen „schweflichten“ Säure sei, weil dieselbe durch das Einwirken der verschiedensten Reagentien und auch beim längeren Stehen der wässrigen Lösung mehr oder weniger vollständig in Schwefelsäure und unterschweflige Säure gespalten werde, was bei der gewöhnlichen, „schweflichten“ Säure nicht der Fall sei.

Auch in der 1835 erschienenen III. Auflage von J. J. Berzelius' Lehrbuch der Chemie, wird in Bd. IV Seite 210 in der Anmerkung einer Verbindung Erwähnung gethan, welche durch die gegenseitige Einwirkung von trocknem Schwefeldioxyd auf trocknes Ammoniak entsteht. Betreffende Verbindung wird als eine hellgelbe, nicht kristallinische Masse geschildert, die durch Wasser sofort in schwefligsaures Ammoniak verwandelt werde. Irgend welche näheren Angaben über die qualitativen Eigenschaften dieser gelben Verbindung fehlen vollständig.

Die zweite Arbeit[1]), welche Heinrich *Rose* über den oben erwähnten Gegenstand veröffentlichte, enthält einige nähere Angaben über die Art und Weise, wie er die Kondensation der beiden trocknen Gase bewirkte. Zu diesem Zweck liess der Autor dieselben in ein gut getrocknetes, geräumiges Gefäss treten und kühlte letzteres während des Zuleitens der beiden Gase gut ab. Er teilt ferner in dieser Arbeit mit, dass er bei der Darstellung seines

[1]) Poggendorffs Annal. d. Physik und Chemie Bd. 42 S. 415.

„wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“ stets einen grossen Ueberschuss von trocknem Ammoniak auf trocknes Schwefeldioxyd einwirken liess. Das auf diese Weise von ihm gewonnene „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ war immer ein kristallinischer Körper von gelblicher Farbe.

Weiterhin dementiert *Rose* in dieser Arbeit seine frühere Behauptung, dass sich trocknes Ammoniak und trocknes Schwefeldioxyd in zwei verschiedenen Verhältnissen verbinden könnten. Er stellte dagegen fest, dass die beiden schon öfters erwähnten Gase sich nach gleichen Volumenverhältnissen zu einem festen Körper verbinden, mochte nun Schwefeldioxyd oder Ammoniak im Ueberschuss vorhanden sein. Ferner überzeugte sich der Autor, dass bei der Darstellung der Ueberschuss des einen oder anderen Gases keinen Einfluss hatte auf die Eigenschaften des entstehenden „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“, insbesondere nicht auf das Aussehen desselben und auch nicht auf sein Verhalten gegen Reagentien.

Alles dies zusammen bestärkte *Rose* in dem Gedanken, dass sich beim Zusammentritt von trocknem Schwefeldioxyd und trocknem Ammoniak nur ein einziger Körper bilden könnte und dass derselbe aus gleich grossen Volumina beider Gase entstände.

Vor der Publikation der eben besprochenen Arbeit Heinrich *Rose's* hatte *Forchhammer* in den Comptes rendus eine Arbeit[1]) veröffentlicht, in der er seine Ansichten über die Einwirkungsprodukte

[1]) Comptes rendus 4, S. 395.

von trocknem Ammoniak auf trocknes Schwefeldioxyd äusserte. *Forchhammer* behauptet in derselben, dass bei der Vereinigung der beiden Gase im trocknen Zustande eine weisse und eine gelbe Verbindung entsteht. Die erstere sei wasserhaltiges, schwefelsaures Ammoniak, die letztere ein Schwefelamid. Diese Behauptung und auch verschiedene andere, welche die erstere rechtfertigen sollten, sind von *Rose* in seiner zweiten Arbeit widerlegt worden. *Rose* hat auch niemals einen weissen Körper bekommen können, wenn er die beiden schon verschiedentlich genannten Gase im trocknen Zustand auf einander einwirken liess, sondern stets nur einen Körper von gelber Farbe. Derselbe ging allerdings sehr schnell in eine weisse Verbindung über, wenn er nicht vollständig vor der Einwirkung von Feuchtigkeit sowohl während der Darstellung als auch bei der Aufbewahrung geschützt wurde.

Einige Zeit nach der Veröffentlichung der zuletzt besprochenen Arbeit *Rose's* über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak" wurde die Trithionsäure durch *Langlois* entdeckt. Die Entdeckung dieser Säure war die Veranlassung zu einer weiteren Publikation *Rose's* über die schon des öfteren erwähnte Verbindung.

In derselben teilt er mit, dass beim Lösen des „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks" in Wasser schwefelsaures und trithionsaures „Ammoniumoxyd" sich zu bilden schienen. Die Säure des letztgenannten Salzes zerfiele dann höchstwahrscheinlich bei der Behandlung mit gewissen Reagentien in

Schwefelsäure und Thioschwefelsäure bezüglich in Schwefelsäure, Schwefel und „schweflichte“ Säure.

Die Thatsache, dass es *Rose* gelungen ist in der wässrigen Lösung des „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“ Trithionsäure nachzuweisen, scheint ihn veranlasst zu haben, seine in der ersten und zweiten Arbeit aufgestellte Behauptung, dass in dieser Verbindung eine isomere Modifikation der gewöhnlichen „schweflichten“ Säure vorliege, fallen zu lassen, wenigstens erwähnt er in der dritten Arbeit nichts mehr davon.

J. Berzelius referiert verschiedentlich[1]) über die soeben besprochenen Arbeiten *Rose's*. Er bringt in all diesen Referaten nichts Neues und erklärt sich mit den Ansichten, die *Rose* in seinen einzelnen Arbeiten über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ entwickelt, völlig einverstanden.

Rose hat die quantitativen Untersuchungen dieser Verbindung nur auf volumetrischem Wege ausgeführt. Hin und wieder finden sich in den von ihm soeben besprochenen Arbeiten auch gewichtsanalytische Angaben. Dieselben beziehen sich aber nicht auf die quantitative Zusammensetzung seines „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“, sondern auf die Thatsache, dass die schweflige Säure in der wässrigen Lösung des oben genannten Ammoniaksalzes mehr oder weniger vollständig in Thioschwefel-

[1]) J. Berzelius, Jahresbericht über d. Fortschritte d. phys. Wissenschaften XV. Jahrg. S. 167, XVIII. Jahrg. S. 172. — Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie u. Mineralogie XXV. Jhrg. S. 262.

säure und Schwefelsäure (die genannten Säuren natürlich an Ammoniak gebunden) übergeht.

Er konstatierte dies, indem er quantitativ den Silbergehalt von Niederschlägen bestimmte, die sich beim Kochen der wässrigen Lösung seines „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks“ mit Silbernitrat gebildet hatten. Er fand dieselben immer zu reich an Silber, weil, wie er selbst angiebt, dem Schwefelsilber, welches durch das „unterschwefligsaure Ammoniak“ gefällt wurde, metallisches Silber beigemengt war. Letzteres wurde durch noch vorhandenes „schweflichtsaures Ammoniak“ ausgeschieden.

Dies sind im grossen und ganzen die Thatsachen, die *H. Rose* in seinen einzelnen Arbeiten über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak“ konstatiert hat, bezüglich konstatiert zu haben glaubt.

Nachdem mir die Aufgabe gestellt worden war, die Einwirkungsprodukte von trocknem Schwefeldioxyd auf trocknes Ammoniak einer chemischen Untersuchung zu unterwerfen, war es wohl das Nächstliegende für mich, die Angaben *Rose's* einer Nachprüfung zu unterziehen.

Dazu veranlassten mich verschiedene Gründe. So hat *H. Rose*, wie weiter oben erwähnt worden ist, in seiner ersten Arbeit mitgeteilt, dass er als Einwirkungsprodukt von überschüssigem, trocknem Ammoniak auf trocknes Schwefeldioxyd rote, sternförmige Kristalle erhielt, während er in seiner zweiten Arbeit die resultierende Verbindung als eine kristallinische Masse von gelber Farbe schildert. An keiner Stelle der citierten *Roseschen* Arbeiten

wird auf diese widersprechenden Thatsachen eingegangen bezüglich eine Erklärung derselben versucht.

Die Nachprüfung erstreckte sich ferner auf die quantitative Untersuchung der nach genanntem Autor bei der Vereinigung von trocknem Schwefeldioxyd und trocknem Ammoniak entstehenden Verbindung. Die quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd und Ammoniak in derselben hat *Rose* nur auf volumetrischem Wege ausgeführt, indem er gemessene Volumina beider Gase zusammentreten liess und dann das Volumen des nicht kondensierten Gases bestimmte. Dagegen suchte ich die Zusammensetzung der oben erwähnten Verbindung gewichts- bezüglich massanalytisch fest zu stellen, worauf ich weiter unten näher eingehen werde. Es veranlassten mich zu dieser Nachprüfung der quantitativen Angaben *Rose's* einige Bemerkungen desselben, die besagen, dass er bei der Bestimmung des nach erfolgter Kondensation restierenden Gasvolumens Schwierigkeiten gehabt hätte. Die Art derselben schildert er ausführlich in seiner zweiten Arbeit[1]) über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak"; er giebt denselben Schuld, dass seine quantitativen Resultate nicht immer so ausgefallen seien, wie er gewünscht hätte.

Bevor ich auf meine eigenen Versuche eingehe, ist es vielleicht nicht unangebracht, wenn ich eine kurze Beschreibung der Methoden gebe, welche ich

[1]) Poggend. Ann. d. Physik und Chemie, Bd. 42 S. 417—418, (Anmerkung).

beim Trocknen der zu verwendenden Gase und Gefässe angewandt habe.

Es ist natürlich von grösster Wichtigkeit, dass man mit wirklich trocknen Gasen arbeitet. Um dies zu erreichen, liess ich das Schwefeldioxyd, welches durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupferspäne dargestellt wurde, erst durch drei mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte *Woulff*'sche Flaschen und dann durch zwei mit Phosphorpentoxyd angefüllte Trockenröhren streichen. Das aus konzentrierter Ammoniaklösung entwickelte Ammoniak leitete ich zu dem gleichen Zweck durch sechs grosse Trockentürme, welche mit kleinen Stücken von frisch ausgeglühtem Calciumoxyd angefüllt waren.

Die soeben beschriebenen Vorrichtungen zum Trocknen der beiden Gase kann man einige Male benützen, dann macht sich aber eine Neufüllung wenigstens der mit Schwefelsäure gefüllten Trockenflaschen bezüglich der drei ersten Kalktürme nötig.

Bei der Darstellung der weiter unten zu besprechenden Verbindungen NH_3SO_2 und $(NH_3)_2SO_2$ ist ferner darauf zu achten, dass immer Schwefeldioxyd resp. Ammoniak im Überschuss vorhanden ist, widrigenfalls man nicht einen einheitlichen Körper, sondern rötlichgelbe Massen von wechselnder Zusammensetzung erhält. Um den Zutritt des Ammoniakgases kontrolieren zu können, leitete ich dasselbe, bevor es in das Darstellungsgefäss eintrat, durch Chloroform, welches über frisch ausgeglühtem Calciumoxyd getrocknet worden war. Eine ein-

geschaltete Klemmschraube ermöglichte eine bequeme Regulierung des Gasstromes.

Zuerst liess ich die beiden Gase unter trocknem Benzol aufeinander einwirken. Schon nach kurzer Zeit verwarf ich diese Methode der Darstellung und ging, da ich mir bessere Erfolge versprach, zu der folgenden über. Ich liess die Kondensation der beiden Gase über Quecksilber in einem sorgfältig getrockneten, weithalsigen Glase von ungefähr 400 ccm Inhalt vor sich gehen. Vor dem Einbringen in das Darstellungsgefäss wurde das Quecksilber auf ungefähr 150° erwärmt und dadurch vollständig von anhaftender Feuchtigkeit befreit. Um das Verstopfen der Gaszuleitungsröhren zu vermeiden, mündete die eine derselben stets unter Quecksilber; durch die andere trat das überschüssige Gas in lebhaftem Strome ein und verhinderte dadurch ein Festsetzen von gebildeter Substanz an der Rohrmündung.

Durch die unternommene Nachprüfung der Angaben *Rose's* über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak" konnte vorerst konstatiert werden, dass die Behauptung des Autors: es sei gleichgiltig, ob man bei der Darstellung des „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks" überschüssiges, trocknes Ammoniak oder überschüssiges, trocknesSchwefeldioxyd verwendet, den Thatsachen widerspricht. Arbeitet man nämlich mit überschüssigem Schwefeldioxyd, so resultiert ein kanariengelber, kristallinischer Körper; verwendet man dagegen bei der Darstellung überschüssiges Ammoniak, so erhält man dunkelrote Kristalle oder harte, rote Stücke. Bei der quantitativen Untersuchung zeigt sich, dass der gelben Verbindung

die empirische Formel NH_3SO_2, der roten dagegen die empirische Formel $(NH_3)_2SO_2$ zuzuschreiben ist.

Ich will jetzt auf die nähere Beschreibung der beiden auf diese Weise erhaltenen Verbindungen eingehen.

Man lässt am besten das überschüssige, trockne Schwefeldioxyd auf trocknes Ammoniak in einem Gefäss einwirken, welches man während der Kondensation der beiden Gase auf ungefähr 0^0 abkühlt, wodurch das Kristallisieren der entstehenden, gelben Verbindung von der Zusammensetzung NH_3SO_2 erleichtert wird. Unterlässt man die Kühlung, so würde durch die Wärme, welche bei der Vereinigung der beiden Gase frei wird, der entstandene Körper teilweise zersetzt werden. Man muss ferner sehr darauf achten, dass man das gebildete, gelbe, kristallinische Pulver vollständig vor der Einwirkung von Feuchtigkeit schützt. Dasselbe ist nämlich äusserst hygroskopisch und schon die geringste Menge Feuchtigkeit bedingt eine Zersetzung desselben, indem es ziemlich schnell in ein weisses Pulver von wechselnder Zusammensetzung übergeht. Die auf die oben beschriebene Weise erhaltene, gelbe kristallinische Verbindung ist sehr leicht löslich in Wasser und in allen Flüssigkeiten, die Wasser, wenn auch nur in geringer Menge, enthalten. Die wässrige Lösung ist farblos und reagiert schwach sauer. Auf Säurezusatz entweicht aus ihr Schwefeldioxyd, ohne dass sich Schwefel abscheidet. Kocht man aber die mit Säure versetzte Lösung, so erfolgt schon nach ganz kurzer Zeit Schwefelabscheidung. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn man eine wässrige

Lösung der Substanz, welche einige Tage gestanden hat, ansäuert. In der frisch bereiteten, wässrigen Lösung sind neben Ammoniumsalzen folgende Säuren nachweisbar:

Schwefelsäure
Schweflige Säure
Thioschwefelsäure
Trithionsäure
Pentathionsäure.

Die quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd und Ammoniak in der soeben besprochenen Verbindung führte ich auf folgende Art und Weise aus: Die in einem Wäggläschen abgewogene Substanz wurde in verdünntem Bromwasser gelöst, welches etwas Salzsäure enthielt. Das überschüssige Brom wurde darauf durch Erhitzen verjagt und die gebildete Schwefelsäure mittels Chlorbaryum ausgefällt. Das vorhandene Ammoniak wurde aus dem Filtrat durch Zusatz von Kalilauge ausgetrieben und auf massanalytischem Wege mittels Normal-Salzsäure bestimmt.

Nimmt man die Formel der gelb gefärbten Verbindung zu NH_3SO_2 an, so berechnet sich der Gehalt

an SO_2 zu 79 %
an NH_3 „ 21 %.

Gefunden wurde:

79,1; 78,4; 78,7 % SO_2
20,76; 20,97; 20,6 % NH_3

Lässt man dagegen überschüssiges, trocknes Ammoniak auf trocknes Schwefeldioxyd einwirken, so kondensieren sich die beiden Gase, wie schon

oben erwähnt worden ist, nicht zu einer gelben, sondern zu einer roten Verbindung. Kühlt man während der Darstellung derselben das Gefäss, in welchem man die beiden trocknen Gase zusammentreten lässt, auf -5^0 bis -7^0 ab, so erhält man die Verbindung in harten, roten Stücken, manchmal auch in roten, warzig anschiessenden Kristallkonglomeraten. Verabsäumt man dagegen das Kühlen, so resultiert eine zähe, rote, schmierige Masse von wechselnder Zusammensetzung.

Nicht allein durch die chemische Zusammensetzung und die Farbe unterscheidet sich die rote Verbindung von der weiter oben besprochenen gelben, sondern auch bezüglich ihres Verhaltens gegen Feuchtigkeit. Während die gelbe Verbindung äusserst hygroskopisch war, ist es die rote weit weniger. Letztere hielt sich beim Stehen an der Luft, wenn dieselbe nicht zu feucht war, einige Zeit lang unverändert und zersetzte sich nur langsam, indem sie nach und nach in ein weisses, bröckliches Pulver überging. Die rotgefärbte Verbindung war in Wasser unter Ammoniakentwicklung leicht löslich, wenn auch nicht so leicht wie der oben besprochene gelbe Körper. Es trat dagegen äusserst schnelle, man könnte fast sagen, momentane Lösung ein, wenn man gelinde erwärmte. Merkwürdigerweise hielt sich die rote Farbe der Verbindung sogar eine kurze Zeit lang unverändert unter Wasser.

Die wässrige Lösung der frisch bereiteten, roten Verbindung ist gelblich gefärbt und reagiert ganz schwach alkalisch. Auf Zusatz von Säuren färbt sie sich karmoisinrot; aber schon nach sehr kurzer

Zeit verschwindet diese Rotfärbung wieder. Der Säurezusatz verursacht keine Schwefelabscheidung; dieselbe tritt erst beim Erwärmen ein.

Versucht man in analoger Weise die soeben geschilderte Rotfärbung in der wässrigen Lösung der oben besprochenen gelben Verbindung hervorzurufen, so bleibt sie aus. Wässrige Lösungen der frisch bereiteten, roten Substanz wurden, nachdem in ihnen durch Säurezusatz Rotfärbung hervorgerufen worden war, mit Schwefelkohlenstoff bezüglich mit Aethyläther oder Chloroform ausgeschüttelt. In keinem Falle ging die Rotfärbung in das Ausschüttelungsmittel über, auch verdampften dieselben ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Beim Stehen der wässrigen Lösung der roten Verbindung verschwindet nach ungefähr 12 Stunden die gelbliche Farbe derselben. Die Rotfärbung mit Säuren tritt auch nach 48 stündigem Stehen der wässrigen, farblosen Lösung noch ein, dann aber nicht mehr. Lässt man die wässrige Lösung der roten Verbindung einige Zeit über Quecksilber stehen, so fängt die metallisch glänzende Oberfläche des letzteren bald an sich zu verändern. Sie wird weniger glänzend bis trübe und bekommt einen schwach rötlichen Schimmer. Filtriert man vom Quecksilber ab und leitet man in das Filtrat Schwefelwasserstoff ein, so wird schwarzes Schwefelquecksilber abgeschieden.

In der wässrigen Lösung der frisch bereiteten roten Verbindung lassen sich ganz dieselben Säuren wie in derjenigen der oben besprochenen gelben

Verbindung nachweisen. Das Vorhandensein von Ammoniumsalzen lässt sich auch konstatieren.

Bei der quantitativen Bestimmung von Ammoniak und Schwefeldioxyd wurde in ganz analoger Weise verfahren, wie bei der weiter oben erwähnten gelben Verbindung. Die quantitative Analyse ergab, dass sich zwei Mol. Ammoniak mit einem Mol. Schwefeldioxyd verbunden hatten, dass also die rote Verbindung die Zusammensetzung $(NH_3)_2\,SO_2$ hat.

Berechnet:	Gefunden:
34,7 % NH_3	34,33; 34,43; 34,58 % NH_3
65,3 % SO_2	65,45; 65,5; 65,34 % SO_2.

Schon oben erwähnte ich, dass *Rose* in seiner ersten Arbeit über das „wasserfreie, schweflichtsaure Ammoniak" eine beträchtliche Menge qualitativer Reaktionen angiebt, die sich mit der wässrigen Lösung dieses Salzes anstellen lassen. Es sind dies im grossen Ganzen Reaktionen, welche auf die Anwesenheit von Ammoniumsalzen der Schwefelsäure, der schwefligen Säure, der Thioschwefelsäure und der Trithionsäure schliessen lassen. Ich kann diese Reaktionen alle bestätigen. Sie treten sowohl in der wässrigen Lösung der Verbindung NH_3SO_2 ein, als auch in der von $(NH_3)_2SO_2$. Nur eine von *Rose* angegebene Reaktion blieb in beiden Lösungen aus. Es ist die folgende:

Kochte *Rose* die frisch bereitete, nicht zu concentrierte, wässrige Lösung seines „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniaks" mit überschüssiger Kalilauge so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben war, liess er darauf vollständig erkalten und säuerte er dann die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure an,

so entwickelte sich Schwefeldioxyd, ohne dass sich Schwefel abschied.

Dagegen konnte ich, nachdem ich in ganz analoger Weise wie *Rose* verfahren war, beim Ansäuern mit Salzsäure stets Schwefelabscheidung konstatieren. Es ist dies auch leicht erklärlich. Das in der wässrigen Lösung beider Verbindungen enthaltene trithionsaure Ammonium wird nämlich durch Kochen mit Kalilauge unter Entweichen von Ammoniak in trithionsaures Kalium und dieses dann weiter durch überschüssiges Kaliumhydroxyd [1]) in sekundäres Kaliumsulfit und sekundäres Kaliumhyposulfit übergeführt und zwar nach folgenden Umsetzungsgleichungen:

$$(NH_4)_2 S_3 O_6 + 2\,KOH = K_2S_3O_6 + 2NH_3 + 2\,H_2O$$

$$2\,K_2S_3O_6 + 6\,KOH = 4\,K_2SO_3 + K_2S_2O_3 + 3\,H_2O$$

Das entstandene sekundäre Kaliumhyposulfit wird dann durch die zugefügte überschüssige Chlorwasserstoffsäure in bekannter Weise unter Schwefelabscheidung zersetzt.

Wie weiter oben näher beschrieben worden ist, liess ich bei der Darstellung der beiden soeben besprochenen Verbindungen trocknes Ammoniak und trocknes Schwefeldioxyd über Quecksilber sich kondensieren. Dabei war es nicht zu vermeiden, dass sich metallisches Quecksilber in feinsten Tröpfchen der gebildeten Substanz beimischte. Löste man dann die gewogene Substanz zur Ausführung einer quantitativen Analyse, wie schon oben angegeben worden ist, in salzsäurehaltigem Bromwasser, so wurde durch letzteres allermeistens auch die der Substanz bei-

[1]) Ann. de Chemie et de Physique Bd. 28. 451.

gemischten sehr geringen Quecksilbermengen in Lösung gebracht. Dieselben wurden nach der altbekannten Weise mit Schwefelwasserstoff als Quecksilbersulfid abgeschieden und gewogen. Das gefundene Schwefelquecksilber wurde auf metallisches Quecksilber umgerechnet und von dem Gewicht der verwendeten Substanz in Abzug gebracht.

Die Möglichkeit war nicht ausgeschlossen, dass bei der Kondensation der beiden schon oft erwähnten Gase sich etwas Schwefelstickstoff gebildet haben könnte. Da letztere Verbindung in siedendem Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht löslich ist, wurde sowohl die gelbe Verbindung, als auch die rote am Rückflusskühler mit reinem, trocknem, ohne Rückstand verdampfendem Schwefelkohlenstoff einige Zeit lang ausgekocht. Der angewandte Schwefelkohlenstoff wurde nach der bekannten Methode durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und etwas gepulvertem Quecksilberchlorid gereinigt. Daraufhin liess ich denselben unter öfterem Umschütteln ungefähr 24 Stunden über frisch ausgeglühtem Calciumoxyd stehen und destillierte ihn dann von letzterem ab. Der auf diese Weise gewonnene Schwefelkohlenstoff verdampft ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen und hält sich beim Aufbewahren in einer gut verschlossenen Flasche längere Zeit wasserfrei.

Um das Kühlrohr des Liebigschen Kühlers, so gut als möglich von anhaftender Feuchtigkeit zu befreien, wurde dasselbe zuerst mit heissem Wasser gereinigt und dann mit Alkohol resp. Äther nachgespült. Nach dem Abtropfen der Spülflüssigkeiten, setzte ich das Kühlrohr mit einer längeren Trocken-

röhre, welche mit frisch ausgeglühtem Calciumoxyd beschickt war, in Verbindung. So liess ich das Kühlrohr zwei bis drei Tage stehen; nach Verlauf dieser Zeit war dasselbe trocken und der in dasselbe destillierende Schwefelkohlenstoff blieb wasserfrei.

Der zum Auskochen der Verbindung NH_3SO_2 und $(NH_3)_2SO_2$ verwendete Schwefelkohlenstoff hinterliess in beiden Fällen beim Verdampfen zur Trockne keinen Rückstand und war folglich die Anwesenheit von Schwefelstickstoff ausgeschlossen. Es hatte sich dabei aber folgendes gezeigt. Beim Kochen der gelben Verbindung NH_3SO_2 mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler, entwich aus letzterem Ammoniak. Zu gleicher Zeit sublimierte in den Kühler ein dunkelroter, deutlich kristallinischer Körper, welcher sich an den Wandungen des Kühlrohres festsetzte. Um denselben einer qualitativen und quantitativen Untersuchung unterziehen zu können, war es nötig die erhaltenen Kriställchen möglichst vollständig von dem anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu befreien. Es war dies nicht ganz leicht zu erreichen. Am besten gelang es mir, wenn ich erst Wasser von ungefähr 0^0, dann von 30^0 bis 35^0 und schliesslich solches von Zimmertemperatur durch den Kühler laufen liess. Die Verwendung von kaltem Wasser hatte den Zweck, dass das Sublimat sich auf einen möglichst kleinen Raum absetzte und nicht auf das ganze Kühlrohr verteilte. Die sublimierten, kleinen, roten Kriställchen hafteten ziemlich fest an den Glaswandungen des Kühlrohres und mussten mechanisch daraus entfernt werden. Dieselben zeigten sich äusserst hygroskopisch, namentlich wenn sie noch

Spuren von Schwefelkohlenstoff enthielten. Sie lösten sich sehr leicht in Wasser zu einer gelb gefärbten Flüssigkeit, die schwach sauer reagierte. In der wässrigen Lösung der frisch bereiteten Substanz waren neben Ammoniumsalzen wieder dieselben Säuren nachweisbar wie in den wässrigen Lösungen der schon besprochenen Verbindungen. Auch Rotfärbung auf Zusatz von Säuren trat ein. Ebenso wie bei der Verbindung $(NH_3)_2SO_2$ ging dieselbe beim Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Äthyläther bezüglich Chloroform nicht in diese Flüssigkeiten über; sie verschwand aus der wässrigen Lösung nach wenigen Sekunden.

Die quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd und Ammoniak in dieser Verbindung wurde in analoger Weise ausgeführt wie bei den schon besprochenen Körpern und ergab sich die Zusammensetzung der in den Kühler sublimierten roten Verbindung zu $(NH_3)_4(SO_2)_3$.

Berechnet:	Gefunden:
73,9 % SO_2	73,5; 73,56; 73,62 % SO_2
26,1 % NH_3	25,7; 25,62; 25,5 % NH_3.

Wie man sieht, stimmen die gefundenen Prozentzahlen mit den berechneten nicht sehr gut überein. Der Grund hierfür liegt in dem äusserst hygroskopischen Verhalten der untersuchten Substanz.

Die bei der Darstellung der soeben besprochenen Verbindung im Schwefelkohlenstoff zurückgebliebene Substanz zeigte sich vollständig zersetzt. Ihre Farbe war keine einheitliche mehr; auch war sie nur unter reichlicher Schwefelabscheidung in Wasser löslich.

Kochte man die rote Verbindung von der Zusammensetzung $(NH_3)_2SO_2$ am Rückflusskühler mit Schwefelkohlenstoff aus, so entwich auch Ammoniak aus dem Kühlrohr; aber das Auftreten eines Sublimates analog dem soeben besprochenen, konnte nicht konstatiert werden. Die rote Verbindung wurde nach dem Auskochen am Rückflusskühler so gut als möglich von dem verwendeten Schwefelkohlenstoff befreit und dann in einen Exsiccator über frisch ausgeglühten Ätzkalk gebracht. Schon nach kurzer Zeit fing die rote Substanz an, sich unter Ammoniakabgabe gelb zu färben. Nach ungefähr 6stündigem Stehen war die Gelbfärbung eine durchgängige, namentlich wenn die einzelnen grösseren Stücke vor dem Einbringen in den Exsiccator etwas zerkleinert worden waren.

Es lag sehr nahe aus diesen Vorgängen zu folgern, dass bei denselben die rote Verbindung unter Ammoniakentwicklung in die schon besprochene gelbe Verbindung übergegangen war und zwar nach folgender einfachen Umsetzungsgleichung:

$$\underset{[rot]}{(NH_3)_2SO_2} = \underset{[gelb]}{NH_3SO_2} + NH_3$$

Leider war es mir unmöglich die der entstandenen Substanz anhaftenden geringen Schwefelkohlenstoffmengen vollständig zu entfernen und konnte ich daher die oben angegebene Folgerung nicht durch quantitative Untersuchungen verifizieren.

Die auf die eben geschilderte Weise entstandene gelbe Substanz verhielt sich qualitativ ebenso, wie die weiter oben besprochene gelbe Verbindung von der Zusammensetzung NH_3SO_2.

Nach einer von *A. Michaelis* und *O. Storbeck* im Jahre 1893 veröffentlichten Arbeit[1]) entstehen bei der Einwirkung von trocknem Schwefeldioxyd auf primäre, aliphatische Amine ganz analog zusammengesetzte Verbindungen wie bei der Einwirkung von trocknem Schwefeldioxyd auf trocknes Ammoniak. Die allgemeine Zusammensetzung derselben ist nach genannten Autoren: $(NH_2R)SO_2$ und $(NH_2R')_2SO_2$. Letztere Körper sind aber nur dann existenzfähig, wenn R' ein Alkyl ist, welches mindestens 4 Kohlenstoffatome im Molekül besitzt. Die Verbindungen $(NH_2R')SO_2$ geben beim Aufbewahren im Exsiccator oder beim Liegen an der Luft leicht Schwefeldioxyd ab, und es resultieren dann Verbindungen von der Zusammensetzung $(NH_2R')_2SO_2$.

Analoge Versuche, die mit der Verbindung NH_3SO_2 angestellt wurden, verliefen resultatlos. Wurde dieselbe im Exsiccator längere Zeit sich selbst überlassen, so veränderte sie sich überhaupt nicht. Liegen an der Luft konnte aber nicht zu der vermuteten intramolekularen Abspaltung von Schwefeldioxyd führen, da die betreffende Verbindung an der Luft, wie schon oben erwähnt worden ist, Wasser anzieht und sich zersetzt. Um den Austritt von Schwefeldioxyd zu veranlassen, wurde die gelbe Verbindung daraufhin auf ungefähr 85^0 erwärmt. Ohne zu schmelzen oder zu sublimieren zersetzte sich die verwendete Substanz bei der angegebenen Temperatur unter Schwefeldioxydabgabe. Diese Zersetzung trat aber auch schon bei niedrigerer Tem-

[1]) Ann. d. Chemie Bd. 274, S. 192.

peratur ein. Nach dem Erhitzen war die betreffende Substanz nur unter mehr oder weniger starker Schwefelabscheidung in Wasser löslich.

Da es nicht ausgeschlossen war, dass die Verbindung $(NH_3)_2SO_2$ unter Ammoniakabgabe in die Verbindung NH_3SO_2 übergehen könnte, wurden mit derselben einige Versuche angestellt, die dies bezweckten.

Längeres Aufbewahren im Exsiccator führte nicht zu dem gewünschten Resultat, da sich dabei die betreffende Verbindung überhaupt nicht veränderte. Erwärmte man dieselbe aber, so fing sie bei ungefähr 65^0 an zu schmelzen. Dabei ging die rote Substanz unter Ammoniakentwicklung nach und nach in eine gelbe Masse über, die aber nur unter starker Schwefelabscheidung in Wasser löslich war, ein Zeichen, dass kein einheitlicher Körper mehr vorlag, namentlich da die erwähnte Schwefelabscheidung bald mehr bald weniger reichlich ausfiel.

Immerhin könnte man vielleicht aus dem soeben geschilderten Vorgang schliessen, dass durch Wärme die Umwandlung der roten Verbindung in die oben besprochene gelbe Verbindung unter Ammoniakentwicklung vor sich gehen kann und zwar nach folgender einfachen Umsetzungsgleichung:

$$\underset{\text{(rot)}}{(NH_3)_2SO_2} = \underset{\text{(gelb)}}{NH_3SO_2} + NH_3$$

Dabei findet aber leider durch die Wärme auch eine Zersetzung des entstandenen NH_3SO_2 statt und macht eine quantitative Verfolgung des Vorganges zur Unmöglichkeit. Wurde die Verbindung $(NH_3)_2SO_2$ stärker erhitzt z. B. über der freien Flamme in einem

längeren Reagenzcylinder, so setzte sich, nachdem der Körper zu einer gelben Masse geschmolzen war, an den kälteren Teilen des Röhrchens ein orangerotes Sublimat an, welches aber auch nur unter Schwefelabscheidung in Wasser löslich war. Die Verbindung sublimierte nicht vollständig und löste sich der Rückstand ebenfalls nur unter Schwefelabscheidung in Wasser.

Es wurden ferner Versuche angestellt durch die konstatiert werden sollte, ob trocknes Schwefeldioxyd auf Kaliumamid (NH_2K) in analoger Weise einwirkt wie auf trocknes Ammoniak. Das Kaliumamid wurde nach den Angaben von *M. Baumert* und *H. Landolt*[1]) dargestellt. Aus dem Glaskölbchen, welches zur Bereitung des Kaliumamids verwendet worden war, wurde durch trocknen Wasserstoff das überschüssige Ammoniak vertrieben und dann in dasselbe trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet. Irgend welche chemische Einwirkung des letzteren auf das Kaliumamid konnte nicht konstatiert werden. Daraufhin wurde versucht, flüssiges Schwefeldioxyd auf Kaliumamid einwirken zu lassen. Auch diese Versuche verliefen resultatlos. Erhitzte man dagegen das Kaliumamid während trocknes Schwefeldioxyd fortwährend zugeleitet wurde, so erfolgte bei ungefähr 200^0 eine äusserst lebhafte Reaktion, welche in wenigen Sekunden beendigt war. Sie ging unter intensiver Wärmeentwicklung und meist unter Feuererscheinung vor sich. Die plötzlich eintretende, bedeutende Temperaturerhöhung hatte oft zur Folge,

---

[1]) Annal. d. Chemie Bd. 111 S. 1.

dass das Gefäss, in welchem man die Reaktion vor sich gehen liess, zersprang, wenn nicht ein gut gekühlter Hartglaskolben verwendet worden war. Die soeben geschilderte, heftige Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kaliumamid war der Grund, dass ein Teil des letzteren zersetzt wurde. Unter diesen Zersetzungsprodukten war immer Ammoniak vorhanden, der mit dem eingeleiteten, trocknen Schwefeldioxyd in Reaktion trat. Die Produkte derselben setzten sich teilweise in Form eines gelblichroten Sublimates an den kälteren Partien des Darstellungsgefässes ab, teilweise wurden sie auch aus demselben herausgeschleudert. Sie bestanden aus einem wechselnden Gemenge der Verbindungen $(NH_3)_2SO_2$ und NH_3SO_2. Am Boden des verwendeten Hartglaskolbens, wo sich das Kaliumamid befand, waren nach der Einwirkung des Schwefeldioxydes neben unverändertem und zersetztem Kaliumamid rotgelbe Partien zu bemerken, die mechanisch von dem übrigen getrennt wurden. Bei der qualitativen Prüfung zeigte sich, dass in den erwähnten rotgelben Massen Kalium, Ammoniak und Schwefeldioxyd nachweisbar waren. Die quantitative Analyse ergab aber, dass die betreffende rotgelbe Verbindung keine konstante Zusammensetzung besass; immer war viel Kalium und Schwefeldioxyd vorhanden, meist aber nur wenig Ammoniak.

Schon weiter oben habe ich einer Arbeit[1]) von *Michaelis* und *Storbeck* Erwähnung gethan, in der die genannten Autoren über die Verbindungen be-

[1]) Annal. d. Chemie Bd. 274, S. 192.

richten, welche sie erhielten, wenn sie trocknes Schwefeldioxyd auf aliphatische Amine einwirken liessen. Zu diesem Zwecke leiteten sie in eine ätherische Lösung des betreffenden Amins sorgfältig getrocknetes Schwefeldioxyd bis der Geruch der verwendeten Base vollständig verschwunden war. Es schied sich dabei sofort ein weisses Pulver aus, welches sie mit wasserfreiem Äther wuschen, im Exsiccator trockneten und dann einer quantitativen Untersuchung unterwarfen.

Das entstandene weisse Pulver zeigte sich sehr hygroskopisch, wenn Äthylamin bezüglich Propylamin verwendet worden war. Letztere Eigenschaft trat mehr und mehr zurück bei Verwendung von Monaminen, deren Alkyle kohlenstoffreicher waren, wie die der oben erwähnten Amine.

Die quantitativen Untersuchungen der erhaltenen Verbindungen scheinen die genannten Autoren auf die Bestimmung des Schwefeldioxydes beschränkt zu haben, wenigstens finden sich in der ganzen Arbeit immer nur prozentuale Angaben des gefundenen resp. berechneten Schwefelgehaltes. Aus diesen Analysen ergab sich, dass bei der Einwirkung von trocknem Schwefeldioxyd auf Monamine sich ein Molekül Schwefeldioxyd mit einem Molekül Monamin zu RNH_2SO_2 verbindet.

Ich unterwarf diese Angaben einer Nachprüfung. Dazu veranlassten mich verschiedene Gründe. Bei Beginn meiner Arbeit über die Einwirkungsprodukte von trocknem Schwefeldioxyd auf trocknes Ammoniak hatte ich zuerst versucht die beiden Gase in ätherischer Lösung auf einander einwirken zu

lassen. Der verwendete Äther war mittels metallischen Natriums vollständig entwässert worden. Bei der geschilderten Versuchsanordnung erhielt ich immer ein weisses, kristallinisches Pulver, dem geringe Mengen eines gelblichen oder rötlichen Körpers beigemischt waren, je nachdem ich mit überschüssigem Schwefeldioxyd oder mit überschüssigem Ammoniak gearbeitet hatte. Das erhaltene, weisse, kristallinische Pulver wurde durch Absaugen vom Äther getrennt, mit wasserfreiem Äther gewaschen bis die beigemengten, gefärbten Massen auch weiss geworden waren und dann im Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Bei der quantitativen Analyse zeigte sich, dass das erhaltene, weisse, kristallinische Pulver entweder primäres oder sekundäres Ammoniumsulfit war, je nachdem bei der Darstellung überschüssiges Schwefeldioxyd oder überschüssiges Ammoniak verwendet worden war. Die Bildung der erwähnten beiden Salze ist aber nur möglich, wenn bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Ammoniak Wasser zugegen ist. — Ich überzeugte mich, dass das Umgiessen von wasserfreiem Äther aus einem Gefäss in ein anderes oder auch kurz andauernde Berührung desselben mit der Luft den wasserfreien Äther wieder wasserhaltig macht. Die aufgenommenen Wassermengen sind natürlich sehr gering, waren aber genügend die Isolierung der Verbindungen NH_3SO_2 und $(NH_3)_2SO_2$, in auch nur annähernd reinem Zustande, zu verhindern. Wenn ich ferner die gelbe Verbindung NH_3SO_2, welche, wie ich schon mitgeteilt habe, äusserst hygroskopisch ist, in einem trocknen Ge-

fäss mit wasserfreiem Äther übergoss, so ging sie in wenigen Sekunden in ein weisses Pulver über.

Ich glaubte aus all diesem vermuten zu müssen, dass analoge Erscheinungen auch eine Rolle gespielt hätten bei der praktischen Ausführung des experimentellen Teiles der erwähnten Arbeit von *Michaelis* und *Storbeck* und dies veranlasste mich, wie schon erwähnt, zu einer Nachprüfung der Angaben der beiden Autoren.

Was das Experimentelle bei diesen Versuchen betrifft, so ist folgendes zu bemerken. Die Einwirkung von trocknem Schwefeldioxyd auf die wasserfreie Aminbase wurde direkt im Wäggläschen vorgenommen. Das Einbringen der Base in das Wäggläschen und das Zuleiten des trocknen Schwefeldioxydes muss schnell hintereinander erfolgen, um das Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft durch die Base möglichst zu verhindern.

Liess ich nun in einem Wäggläschen bei einer Temperatur von ungefähr -6^0 auf wasserfreies Monoäthylamin trocknes Schwefeldioxyd einwirken, so begann sich schon nach wenigen Minuten eine gelbe, blättrig krystallinische Masse zu bilden. Es wurde solange Schwefeldioxyd eingeleitet, bis der Geruch der Base völlig verschwunden war, dann das überschüssige Schwefeldioxyd durch trocknen Wasserstoff verjagt und die entstandene krystallinische Verbindung einer quantitativen Analyse unterworfen. Dieselbe wurde in ganz analoger Weise ausgeführt wie bei den schon besprochenen Verbindungen.

Es ist dabei aber darauf zu achten, dass man die Base aus nicht zu verdünnter Lösung mittels

Alkalihydroxyd ausscheidet, widrigenfalls auch stundenlanges Kochen kaum genügt die angewandte Aminbase vollständig auszutreiben. Es ergab sich aus der quantitativen Analyse, dass ein Molekül Monoäthylamin sich mit einem Molekül Schwefeldioxyd verbunden hatte, der Verbindung also folgende empirische Formel zuzuschreiben war:

$$NH_2C_2H_5SO_2.$$

Die entsprechenden Prozentzahlen sind folgende:

Berechnet:	Gefunden:
58,72 % SO_2	58,9 %; 58,54 % SO_2
41,28 % $NH_2C_2H_5$	40,7 %; 40,6 % $NH_2C_2H_5$.

Der gefundene Gehalt an $NH_2C_2H_5$ stimmt mit dem berechneten, wie man aus den angegebenen Zahlen sieht, nicht gut überein. Dies hat wohl darin seinen Grund, dass es kaum gelingt die Aminbase in das Wäggläschen einzugiessen, ohne dass dieselbe Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

In Wasser lösten sich die erhaltenen gelben, schuppigen Krystalle mit der grössten Leichtigkeit auf. Die resultierende Lösung war farblos und reagierte schwach sauer. In derselben waren, wie in den wässrigen Lösungen der weiter oben besprochenen Verbindungen, folgende Säuren neben der Aminbase nachweisbar: Schwefelsäure; schweflige Säure; Thioschwefelsäure; Trithionsäure und Pentathionsäure.

Ich möchte hier noch eine kurze Anzahl von Versuchen erwähnen, die ich angestellt habe, um zu konstatieren, ob trocknes Schwefeldioxyd in analoger Weise auch auf wasserfreie sekundäre bezüglich tertiäre Amine einwirkt, und zwar verwendete ich zu

diesen Versuchen wasserfreies Dimethylamin resp. Trimethylamin. Da diese beiden Verbindungen ziemlich niedrige Siedepunkte haben, ($+7^0$ resp. $+3{,}5^0$) wurden dieselben und das zu verwendende Wägglässchen, wenn angängig, im Freien unter 0^0 abgekühlt und auch im Freien bei niedriger Temperatur die Base in das Wägglässchen eingebracht. Auf diese Weise wurde ein Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft bezüglich ein Beschlagen des Wägglässchens mit derselben nach dem Ausbringen aus dem Exsiccator fast vollständig vermieden. Liess ich nun in ganz derselben Weise wie bei der soeben geschilderten Verbindung trocknes Schwefeldioxyd bei ungefähr -6^0 auf die erwähnten Amine einwirken, so begann sich schon nach wenigen Minuten in beiden Fällen eine gelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit zu bilden, die sehr leicht beweglich war und welche nach und nach immer mehr und mehr zunahm. Es war mir nicht möglich, die entstandenen Flüssigkeiten auf konstantes Gewicht zu bringen, da sie schon während der kurzen Zeit des Wägens anfingen sich zu zersetzen und dadurch ihr Gewicht nicht unbedeutend zu vermindern. Die erhaltenen gelb gefärbten Flüssigkeiten lösten sich mit grösster Leichtigkeit in Wasser. Die dadurch entstandenen Lösungen reagierten schwach sauer; in ihnen waren aber im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen der schon beschriebenen Verbindungen neben der Aminbase nur Schwefelsäure, schweflige Säure und Thioschwefelsäure nachweisbar.

Einen Versuch mit positivem Erfolg will ich noch anführen. Es ist der folgende:

Nachdem ich ungefähr eine Stunde lang trocknes Schwefeldioxyd bei -6^0 auf wasserfreies Dimethylamin hatte einwirken lassen, sistierte ich den Zutritt des erwähnten Gases und leitete bei 0^0 ungefähr eine halbe Stunde lang trockne, von Kohlensäure befreite Luft über die gebildete Flüssigkeit, um das überschüssige Schwefeldioxyd zu verjagen. Das Wägglaschen mit der entstandenen, gelben, leichtbeweglichen Flüssigkeit brachte ich darauf in einen Exsiccator über konzentrierte Schwefelsäure und stellte denselben bei einer Temperatur von ungefähr -3^0 eine Stunde lang ins Freie. Nach Verlauf dieser Zeit war die Flüssigkeit ziemlich dickflüssig geworden und es zeigte sich in ihr minimale Kristallbildung. Das Gewicht dieser Flüssigkeit wurde auf einer im Freien stehenden Wage bei einer Temperatur von -3^0 festgestellt und war nach wie vor nicht konstant; jedoch war die Gewichtsabnahme während des Wägens eine bedeutend geringere, als beim Wägen bei Zimmertemperatur. Ich liess nun die betreffende Flüssigkeit im Exsiccator 60 Stunden lang stehen und zwar bei einer Temperatur, welche zwischen -7^0 und $+6^0$ geschwankt hatte. Nach Verlauf dieser Zeit war die gelbe Flüssigkeit vollständig in eine gelbe, blättrig kristallinische Masse übergegangen, deren Gewicht bei -1^0 konstant war. In dem Exsiccator, in welchem die Kristallisation vor sich gegangen war, befand sich eine schwache Schwefeldioxydatmosphäre. Die quantitative Untersuchung der erhaltenen Kristalle wurde in ganz analoger Weise wie bei den weiter oben beschriebenen Verbindungen ausgeführt. Dieselbe ergab,

dass sich ein Mol. Dimethylamin mit einem Mol. Schwefeldioxyd verbunden hatte, dass also den erhaltenen Kristallen folgende empirische Formel zuzuschreiben war: $NH(CH_3)_2SO_2$

Berechnet:	Gefunden:
58,72 % SO_2	58,9 % SO_2
41,28 % $NH(CH_3)_2$	40,75 % $NH(CH_3)_2$

Leider zwang mich der Eintritt der wärmeren Jahreszeit die soeben geschilderten Versuche vorzeitig abzubrechen und ist es mir daher z. Zt. nicht möglich die Angaben über die einzelnen zuletzt beschriebenen Verbindungen zu vervollständigen.

Ueber die Konstitution der von Heinrich *Rose* dargestellten Verbindung NH_3SO_2 hat zuerst *Millon*[1]) Spekulationen angestellt. Dieselben lassen sich aber mit den heutigen Ansichten über die Konstitution chemischer Verbindungen absolut nicht mehr in Einklang bringen.

Späterhin hat Hugo *Schiff*[2]) eine Konstitutionsformel für die Verbindung NH_3SO_2 vorgeschlagen. In der betreffenden Arbeit greift er auf die Arbeit Heinr. *Roses* zurück und giebt er in derselben der Verbindung NH_3SO_2, dem *Roseschen* „wasserfreien, schweflichtsauren Ammoniak" folgende Formel:

$$SO<\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$$

Für die so formulierte Verbindung bringt er den Namen „Thionaminsäure" in Vorschlag. In dem

[1]) Annal. de Chemie et de Physique p. M. M. Gay Lussac et Arago Bd. 69 S. 89.

[2]) Annalen d. Chemie Bd. 140 S. 126.

von *Dammer* herausgegebenen „Handbuch der anorganischen Chemie“ [1]) wird für diese Säure auch der Name: „Amidosulfinsäure“ aufgeführt.

Die rotgefärbte Verbindung $(NH_3)_2SO_2$, von welcher Hugo *Schiff* irrtümlicherweise annimmt, dass sie von Heinrich *Rose* dargestellt worden sei, formuliert ersterer Autor als das Ammoniumsalz der Thionaminsäure nämlich folgendermassen:

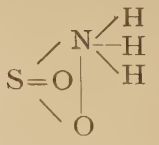
$$SO<\begin{matrix}ONH_4\\NH_2\end{matrix}$$

und nennt dieselbe: „Ammoniumthionamat“.

Diesen von Hugo *Schiff* vorgeschlagenen Konstitutionsformeln stimmt *A. Michaelis* [2]) bei, wenigstens formuliert er die von ihm dargestellten Phenylderivate der Thionaminsäure in analoger Weise. Für die phenylierte Verbindung $(NH_3)_2SO_2$ ist nach *Michaelis* noch eine zweite Formel in Betracht zu ziehen, nämlich die eines hydroxylierten Harnstoffs. Darnach könnte man die Verbindung $(NH_3)_2SO_2$ auch folgendermassen formulieren:

$$S(OH)_2<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$$

Eine betaïnartige Konstitution für die Verbindung NH_3SO_2 wäre vielleicht auch noch in Betracht zu ziehen und würde man dann der genannten Verbindung folgende Formel zuzuschreiben haben:



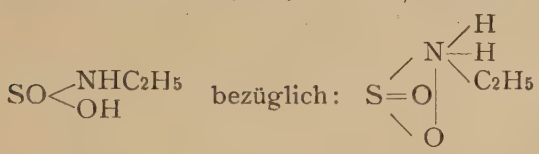
[1]) Bd. II 1 S. 73.

[2]) Berichte Bd. 24, S. 749.

Was die Verbindung $(NH_3)_4(SO_2)_3$ anbelangt, so könnte für dieselbe folgende Konstitutionsformel in Vorschlag gebracht werden:

Darnach wäre diese Verbindung also aufzufassen, als das tertiäre Ammoniumsalz der im freien Zustande noch nicht bekannten Nitrilosulfinsäure, einem Analogon der Nitrilosulfonsäure $(N(SO_3H)_3)$.

Entsprechende Konstitutionsformeln kommen natürlich auch den besprochenen Verbindungen $NH_2C_2H_5SO_2$ und $NH(CH_3)_2SO_2$ zu, nämlich diese.



Es ist leider bis jetzt noch nicht möglich die Richtigkeit einer der soeben angeführten Konstitutionsformeln durch physikalische Methoden zu stützen. Der Hauptgrund dafür ist, dass sich die besprochenen Verbindungen nicht als solche in Wasser resp. in anderen Lösungsmitteln lösen, sondern dass der Lösungsvorgang sofort weitgehende Zersetzungen in Ammoniumsalze verschiedener Säuren mit sich bringt. Die Namen dieser Säuren sind schon des öfteren angeführt worden; es sind die folgenden:

Schwefelsäure,
schweflige Säure,
Thioschwefelsäure,
Trithionsäure,
Pentathionsäure.

Nochmals sei hervorgehoben, dass die Reaktionen auf die genannten Säuren nur dann alle eintreten, wenn frisch bereitete Lösungen der unmittelbar vorher dargestellten Verbindungen verwendet werden. Es ist zu verwundern, dass sich beim Lösen der Verbindungen NH_3SO_2; $(NH_3)_2SO_2$; $(NH_2C_2H_5)SO_2$ und $(CH_3)_2NHSO_2$ in Wasser nicht die entsprechenden Ammoniumsalze nämlich aus:

$$(NH_3SO_2 \rightarrow NH_4HSO_3$$
$$(NH_3)_2SO_2 \rightarrow (NH_4)_2SO_3$$

dass sich ferner nicht aus den Verbindungen $(NH_2C_2H_5)SO_2$ und $NH(CH_3)_2SO_2$ die Salze:

$(NH_2C_2H_5)H_2SO_3$ resp. $NH(CH_3)_2H_2SO_3$

bilden, sondern dass Ammoniumsalze resp. Salze der verwendeten Aminbasen mit den schon oft erwähnten fünf Säuren entstehen. *Berzelius* behauptet allerdings [1]), dass die Verbindung NH_3SO_2 durch Wasser in „schwefligsaures Ammoniak" verwandelt werde; diese Behauptung muss aber als unbegründet zurückgewiesen werden. Vielleicht liessen sich dieser Widerspruch, sowie der Widerspruch gegen die Resultate von *Michaelis* (vergl. pag. 31) durch die Annahme erklären, dass bei Gegenwart von wärmeaufnehmenden Flüssigkeiten einfache Moleküle wie NH_3SO_2

[1]) J. Berzelius' Lehrbuch der Chemie III. Aufl. Bd. IV. S. 210 Anmerkg.

entstehen, während bei Abwesenheit solcher Kühlmittel Polymerisation unter Bildung gefärbter Derivate eintritt. Ich beabsichtige dieser Frage noch näher zu treten.

Es erübrigt vielleicht noch die Umsetzungsgleichungen zu formulieren, nach welchen sich die einzelnen Säuren in den wässrigen Lösungen der besprochenen Verbindungen bilden können. Der Einfachheit halber soll dies nur für die Verbindungen NH_3SO_2 und $(NH_3)_2SO_2$ ausgeführt werden:

Schwefelsäure und Trithionsäure:

$$4\,NH_3SO_2 + 2\,H_2O = \underline{(NH_4)_2SO_4} + \underline{(NH_4)_2S_3O_6}$$

$$4\,(NH_3)_2SO_2 + 2\,H_2O = \underline{(NH_4)_2SO_4} + 4\,NH_3 + \underline{(NH_4)_2S_3O_6}$$

Schweflige Säure und Thioschwefelsäure:

$$NH_3SO_2 + H_2O = \underline{NH_4HSO_3}$$

$$4\,(NH_4)HSO_3 = \underline{(NH_4)_2S_2O_3} + 2\,(NH_4)HSO_4 + 2\,H_2O$$

$$(NH_3)_2SO_2 + H_2O = \underline{(NH_4)_2SO_3}$$

$$4\,(NH_4)_2SO_3 = \underline{(NH_4)_2S_2O_3} + 2\,(NH_4)_2SO_4 + 2\,NH_3 + H_2O.$$

Pentathionsäure.

$$10\,NH_3SO_2 + 6\,H_2O = \underline{(NH_4)_2S_5O_6} + 3\,(NH_4)_2SO_4 + 2\,NH_4HSO_4$$

$$10\,(NH_3)_2SO_2 + 6\,H_2O = (NH_4)_2S_5O_6 + 5\,(NH_4)_2SO_4 + 8\,NH_3.$$

Der Ammoniakentwicklung beim Lösen der Verbindung $(NH_3)_2SO_2$ in Wasser, wie sie in diesen Umsetzungsgleichungen zum Ausdruck kommt, habe ich schon bei der speziellen Besprechung dieser Verbindung Erwähnung gethan. Den Mechanismus

all dieser Umsetzungen z. B. bei der Verbindung NH_3SO_2 könnte man sich vielleicht folgendermassen erklären:

Beim Lösen in Wasser bildet sich zuerst primäres Ammoniumsulfit:

1. $SO_2NH_3 + H_2O = (NH_4)HSO_3$.

Dasselbe setzt sich weiterhin um in primäres Ammoniumsulfat und Ammoniumsulfhydrat resp. in sekundäres Ammoniumsulfat und Schwefelwasserstoff:

2. $4(NH_4)HSO_3 = 3(NH_4)HSO_4 + NH_4SH$

3. $NH_4HSO_4 + NH_4SH = (NH_4)_2SO_4 + H_2S$

Der nach dieser Gleichung entstehende Schwefelwasserstoff war merkwürdigerweise nie nachweisbar. Er setzt sich, wie man wohl annehmen kann, mit vorhandenem Schwefeldioxyd in Wasser und freien Schwefel um:

4. $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$.

Letzterer gelangt jedoch, wenigstens in den frisch bereiteten, wässrigen Lösungen, nie zur Abscheidung, sondern scheint sich sofort an weiteren Umsetzungen, wie nachstehende Formeln zeigen sollen, zu beteiligen In diesen Formeln werde ich, um die Uebersicht zu erleichtern, nicht mehr die Ammoniumsalze der einzelnen Säuren anführen, sondern die Formeln der freien Säuren selbst. Das Auftreten von schwefliger Säure bezüglich von primärem Ammoniumsulfit ist durch Formel 1 wahrscheinlich gemacht. Auf dasselbe könnte der nach Formel 4 entstehende Schwefel unter Bildung von Thioschwefelsäure resp. Trithionsäure einwirken:

5. $H_2SO_3 + S = H_2S_2O_3$

6. $6H_2SO_3 + S_2 = 2H_2S_3O_6 + H_2S_2O_3 + 3H_2O.$

Die Bildung von Trithionsäure wäre aber auch noch auf andere Weise möglich, wenn man nämlich annimmt, dass in der wässrigen Lösung des Salzes freies Schwefeldioxyd auf Thioschwefelsäure gemäss folgender Umsetzungsgleichung einwirkt:

7. $2H_2S_2O_3 + 3SO_2 = 2H_2S_3O_6 + S.$

Schliesslich wäre noch das Vorhandensein von Pentathionsäure theoretisch zu erklären.

Man könnte die Entstehung derselben zurückführen auf eine Einwirkung des nach Gleichung 3 gebildeten Schwefelwasserstoffs auf freies Schwefeldioxyd und dieselbe folgendermassen formulieren:

8. $5H_2S + 5SO_2 = H_2S_5O_6 + S_5 + 4H_2O.$

Lebenslauf.

Ich, Hans Schumann, lutherischer Confession, wurde am 2. März 1868 als Sohn des Kaufmanns Emil Schumann zu Zwickau in Sachsen geboren. Meinen ersten Unterricht empfing ich in der dortigen I. Bürgerschule. Von Ostern 1879 ab besuchte ich das städtische Realgymnasium zu Zwickau, von Ostern 1885 ab das Annen-Realgymnasium zu Dresden, in welche Stadt meine Eltern übergesiedelt waren. Ich verliess die genannte Schule als Unterprimaner, um mich der pharmaceutischen Laufbahn zu widmen. Nachdem ich das 1. pharmaceutische Examen in Dresden bestanden hatte und darauf in verschiedenen Apotheken thätig gewesen war, liess ich mich Oktober 1891 in Leipzig immatrikulieren. Ostern 1893 verliess ich Leipzig und bezog die Universität Würzburg, wo ich im November 1893 das pharmaceutische Staatsexamen mit der Note I bestand. Seit dieser Zeit verblieb ich in Würzburg und widmete mich naturwissenschaftlichen Studien.

Ich hörte die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Leipzig: Böhm, Fischer, von Meyer, Ostwald, Pfeffer, Wiedemann, Wislicenus.

Würzburg: Dieudonné, Geigel, Lehmann, Medicus, Reitzenstein, Röntgen, Sachs, Spemann, Tafel.